

УДК 66.011: 544.773.422:546.824-31:544.773.422

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Костин А.С., Кольцова Э.М.

ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Москва, e-mail: kolts@muctr.ru

Рассмотрен процесс получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом. Проведены экспериментальные исследования, в результате которых найдены оптимальные условия получения наночастиц диоксида титана (молярные соотношения компонентов, pH раствора, температура термообработки и сушки). Разработана математическая модель процесса, содержащая информацию как о размерах и составе частиц, так и о кинетике процесса их образования, учитывающая физико-химическую сущность протекающих явлений: реакцию гидролиза, механизмы поликонденсации. Механизм поликонденсации основан на теории ДЛФО растворов и учитывает силы молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Математическая модель предсказывает распределение частиц диоксида титана по размерам в зависимости от соотношений компонентов и условий проведения процесса. Найдены условия, обеспечивающие устойчивый размер наночастиц диоксида титана.

**Ключевые слова:** математическая модель, экспериментальное исследование, золь-гель метод, диоксид титана, наночастицы

## MATHEMATICAL MODEL AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF SOL-GEL PROCESS OF PRODUCTION OF NANOPARTICLES OF TITANIUM DIOXIDE

Kostin A.S., Koltsova E.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: kolts@muctr.ru

The process of preparation of nanoparticles of titanium dioxide by sol-gel method was considered. Experimental research was held. As a result of it, optimal conditions of production of titanium dioxide (molar ratio of components, pH of the solution, the temperature of heat treatment and drying) were found. The mathematical model of the process, which contains information about both the size and composition of the particles and the kinetics of their formation, taking into account the physical and chemical nature of the phenomena occurring: the hydrolysis reaction, the mechanisms of polycondensation, was developed. Polycondensation mechanism is based on the DLFO theory of solutions and takes into account the forces of molecular attraction and electrostatic repulsion. Mathematical model predicts the distribution of the particles of titanium dioxide in size depending on the ratio of components and process conditions. Found conditions for a stable size of nanoparticles of titanium dioxide.

**Keywords:** mathematical model, experimental research, sol-gel method, titanium dioxide, nanoparticles

Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов массового получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты, к тому же по сравнению с другими методами его коммерческое применение представляется наиболее эффективным. Золь-гель технология позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц. Реологические свойства золь-гелей могут быть изменены в широких пределах, что означает возможность получения пленок, волокон, монолитов и других образований, а также регулирования структуры получаемых гелей.

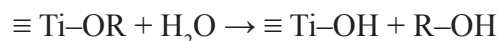
В качестве системы для исследования закономерностей золь-гель процессов был выбран алкоксидный метод получения наночастиц диоксида титана (исходным алкоксидом является тетрабутоксититан). Этот метод имеет то преимущество, что в процессе протекания реакции не образуются агрессивных продуктов, к тому же

технология получения и глубокой очистки алкоксидов разработана в промышленном масштабе, что позволяет обеспечить нужную чистоту продуктов синтеза.

### Экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана

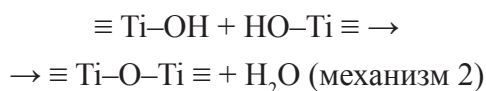
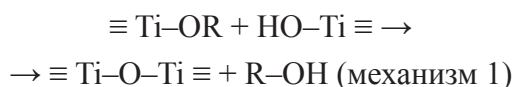
Процесс получения наночастиц диоксида титана заключался в следующем. Сначала готовились два раствора: раствор тетрабутоксититана в абсолютном изопропиловом спирте и раствор стабилизатора азотной кислоты или ПАВ (лаурилсульфат натрия (ЛСН), глицерин, винная кислота, проксанол, соевый фосфолипид) в воде.

Алкоксиды титана состава  $Ti-(OR)_4$  при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием  $(OH)$  – групп [4,5]:



Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, про-

исходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Помимо формирования поперечных связей метал-кислород-метал, вода и спирт образуются в реакциях конденсации. Выделяющаяся в реакциях полимеризации вода

доступна для гидролиза, таким образом получается цепь.

После смешения двух растворов и термообработки образовывался опалесцирующий золь. Азотная кислота ускоряет гидролиз, но замедляет реакцию поликонденсации. Одновременно присутствие азотной кислоты повышает агрегативную устойчивость возникающей дисперсной системы и предотвращает агрегацию частиц.

В таблице представлены результаты проведенных исследований по получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом с использованием стабилизатора азотной кислоты и ПАВ.

Условия и результаты проведения экспериментальных исследований

pH	Наименование	Мольное соотношение компонентов	Температура термообработки, °C	Температура сушки, °C	Размер частиц, нм
1,96	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:200:0,25	60	25	11
1,96	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:100:0,5	60	25	12
1,64	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:25:0,5	25	25	15
1,98	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:25:0,25	25	25	14
2,8	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:винная кислота	1:4:100:0,5	60	25	> 900
2,7	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:ЛСН	1:4:3:1,5	75	25	> 780
2,5	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:ЛСН	1:4:3:3	75	115	> 800
2,6	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:ЛСН	1:4:3:1,5	75	115	> 850
2,8	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:ЛСН	1:4:3:3	75	25	> 980
2,1	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O: глицерин	1:4:12:1,2	60	25	10200
1,9	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O: соевый фосфолипид	1:4:12:7	60	25	4500

Из таблицы видно, что меньший размер частиц получаемых золей (размер частиц (10–15 нм)) получается в присутствии стабилизатора – азотной кислоты. Агрегативная устойчивость достигается при мольном соотношении компонентов [кислота]/[алкоксид], находящемся в диапазоне 0,25–0,5, а также при соотношении ([кислота]:[вода]) в диапазоне 0,01–0,02.

Определение размеров наночастиц диоксида титана, приведенных в таблице, проводили методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) [6] на установке ФК-22, которая включает в себя He-Ne лазер с длиной волны света 632,8 нм и мощностью излучения 5 мВт, фотометр Ф-221 и цифровой коррелятор «UNICOR SP», содержащий 128 быстродействующих канальных процессоров для вычисления корреляционной функции в реальном масштабе времени (до 100 нс). Сигнал от коррелятора поступал в компьютер, где обрабатывался с помощью программного пакета Photocor. Выходными данными для

расчета являются коэффициент диффузии, средний гидродинамический радиус частиц и параметры полидисперсности.

#### Описание математической модели синтеза наночастиц диоксида титана

Для описания процесса целесообразно использовать статистическую модель, которая может содержать информацию как о размерах и составе частиц, так и о кинетике процесса их образования. Условно назовем «твердой фазой» все многообразие веществ, присутствующих в системе, которые в своем составе содержат атомы титана. Все частицы твердой фазы содержат структурные единицы четырех видов. Это атомы титана и кислорода, которые составляют основную часть твердой фазы, а также атомы водорода и алкильные группы, входящие в состав непрореагировавших (OR) и (OH) групп. Таким образом, состав и размер каждой частицы можно описать количеством этих структурных единиц. Функция распределения частиц по структурным единицам имеет вид:

$$f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R \left[ \frac{\text{частиц}}{\text{м}^3} \right] -$$

это число частиц в единице объема системы, которые состоят из  $N_T$  атомов титана,  $N_O$  атомов кислорода,  $N_H$  атомов водорода и  $N_R$  алкильных групп. Будем называть все множество таких частиц «фазой».

При моделировании процесса было использовано предположение, что все виды реакций, протекающих в системе, можно разделить на три класса. Это гидролиз и поликонденсация по двум механизмам. Первый механизм представляет собой реакцию между (ОН) группой одной частицы и (OR) группой другой частицы. Реакция сопровождается выделением спирта и образованием перекрестной связи Ti–O–Ti. Второй механизм сопровождается выделением воды при реакции между двумя (ОН) группами и образованием перекрестной связи по той же схеме.

Чтобы получить частицу с параметрами  $(N_T, N_O, N_H, N_R)$ , в реакцию гидролиза должны вступить молекула воды и частица со следующими параметрами:

$$(N_T, N_O, N_H - 1, N_R + 1);$$

в реакцию поликонденсации по первому механизму две частицы с параметрами:

$$(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu)$$

и

$$(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 1, N_R - N_R^\mu + 1);$$

в реакцию поликонденсации по второму механизму две частицы с параметрами:

$$(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu)$$

и

$$(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 2, N_R - N_R^\mu).$$

В этих выражениях  $N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu$  – переменные значения числа структурных единиц в частице, которые могут изменяться от мономера до предельного значения, соответствующего рассматриваемой фазе. Таким образом, фаза с параметрами  $(N_T, N_O, N_H, N_R)$  может образовываться при протекании всех трех процессов. Далее, если в любую из реакций вступают частицы фазы, то они в результате из фазы уходят. Значит, изменение массы каждой фазы во времени можно описать следующими уравнениями, характеризующим:

приход в фазу по механизму 1:

$$A_1^\Pi = \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} K_1 f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu); \quad (1)$$

$$f(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 1, N_R - N_R^\mu + 1) \cdot dN_T^\mu dN_O^\mu dN_H^\mu dN_R^\mu,$$

где  $A_1^\Pi$  – скорость прихода частиц в фазу по механизму 1;  $K_1$  – константа скорости агрегации по механизму 1;

уход из фазы по механизму 1:

$$A_1^Y = \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} K_1 f(N_T, N_O, N_H, N_R); \quad (2)$$

$$f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu dN_O^\mu dN_H^\mu dN_R^\mu,$$

где  $A_1^Y$  – скорость ухода частиц из фазы по механизму 1;

приход в фазу по механизму 2:

$$A_2^\Pi = \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} K_2 f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu); \quad (3)$$

$$f(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 2, N_R - N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu dN_O^\mu dN_H^\mu dN_R^\mu,$$

где  $A_2^\Pi$  – скорость прихода частиц в фазу по механизму 2;  $K_2$  – константа скорости агрегации по механизму 2;

уход из фазы по механизму 2:

$$A_2^Y = \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} K_2 f(N_T, N_O, N_H, N_R); \quad (4)$$

$$f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu dN_O^\mu dN_H^\mu dN_R^\mu,$$

где  $A_2^Y$  – скорость ухода частиц из фазы по механизму 2;

приход в фазу за счет гидролиза:

$$A_3^{\Pi} = K_3 f(N_T, N_O, N_H - 1, N_R + 1) \cdot C_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $A_3^{\Pi}$  – скорость прихода частиц в фазу за счет гидролиза;  $K_3$  – константа скорости реакции гидролиза;  $C_{H_2O}$  – концентрация воды;

уход из фазы за счет гидролиза:

$$A_3^Y = K_3 f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot C_{H_2O}, \quad (6)$$

где  $A_3^Y$  – скорость ухода частиц из фазы за счет гидролиза.

Таким образом, изменение числа частиц рассматриваемой фазы равно:

$$\frac{\partial f(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t} = A_1^{\Pi} - A_1^Y + A_2^{\Pi} - A_2^Y + A_3^{\Pi} - A_3^Y. \quad (7)$$

Интегрируя по всем фазам, умножив при этом на массу частицы каждой фазы,

получим выражение для изменения массы твердой фазы в единице объема системы:

$$\begin{aligned} & \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R); \\ & \frac{\partial f(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t} \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R = \\ & = \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R); \\ & [A_1^{\Pi} - A_1^Y + A_2^{\Pi} - A_2^Y + A_3^{\Pi} - A_3^Y] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R = \frac{dC_{\text{ТВ}}}{dt}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $M_i$  – массы соответствующих структурных единиц.

Далее необходимо записать соотношения для изменения массы воды и спирта в единице объема системы. Масса спирта, поступающего в систему, состоит из спирта, выделившегося

при агрегации по механизму 1, и спирта, поступившего в результате гидролиза. Вода поступает в систему при агрегации по механизму 2 и расходуется на реакцию гидролиза. Таким образом, общее изменение массы спирта в единице объема системы равно:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{РОН}}}{dt} &= \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R); \\ & \left[ A_1^{\Pi} - A_1^Y + \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{\text{РОН}} - M_{H_2O}} \cdot M_{\text{РОН}} \right] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $C_{\text{РОН}}$  – концентрация спирта.

Изменение массы воды в единице объема системы равно:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= \int_1^{N_T^{\max}} \int_4^{N_O^{\max}} \int_0^{N_H^{\max}} \int_0^{N_R^{\max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R); \\ & \left[ A_2^{\Pi} - A_2^Y - \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{\text{РОН}} - M_{H_2O}} \cdot M_{H_2O} \right] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R. \end{aligned} \quad (10)$$

Если сложить полученные уравнения, то выполняется закон сохранения массы (изменение массы твердой фазы равно изменению массы жидкой фазы):

$$\frac{dC_{\text{ТВ}}}{dt} - \left( \frac{dC_{\text{РОН}}}{dt} + \frac{dC_{H_2O}}{dt} \right) = 0. \quad (11)$$

Зависимость константы скорости гидролиза от температуры выражается по уравнению Аррениуса следующим образом [1]:

$$K_3 = 0,15 \cdot 10^6 \exp \left[ \frac{-36,96 \cdot 10^3}{RT} \right], \quad (12)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура смеси.

Реакции поликонденсации рассматриваются как агрегация частиц различных размеров. Обобщенная зависимость для константы агрегации имеет вид [3]:

$$K_i = LX^m \quad (i = 1, 2), \quad (13)$$

где  $L$ ,  $m$  – кинетические параметры. Здесь  $X$  – движущая сила агрегации. Она может быть выражена как отношение работы внутренних сил дисперсной фазы, идущей на слияние ( $U_2$ ), к потенциальной энергии взаимодействия частиц  $U_1$  (формула для которой ниже), т.е.

$$X = \frac{U_2}{U_1} = \frac{U_2}{U_e + U_m}, \quad (14)$$

где  $U_e$  – энергия электростатического отталкивания;  $U_m$  – энергия молекулярного притяжения.

Агрегация быстрая, если  $X > 1$ . В рассматриваемом процессе идет агрегация мелких частиц (менее 500 нм). Для такого случая константа агрегации имеет вид для быстрой агрегации

$$K_6 = 8\pi Da_k = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_1^0}{\nu_1} (kT) \quad (15)$$

и для медленной агрегации:

$$K_m = 8\pi Da_k \frac{kT}{U_1(h_*)} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_1^0}{\nu_1} \frac{(kT)^2}{U_1(h_*)}, \quad (16)$$

где  $K_6$  – константа быстрой агрегации;  $K_m$  – константа медленной агрегации;  $D = \frac{kT\rho^0}{6\pi\nu a_k}$  – коэффициент диффузии;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\rho_1^0$  – плотность;  $\nu_1$  – вязкость;  $h_*$  – расстояние от поверхности частицы, на котором потенциальная энергия взаимодей-

ствия частиц  $U_1(h)$  (формула для которой ниже) достигает своего максимума, которое ищется по методу золотого сечения;  $a_k$  – размер частицы;  $h$  – расстояние между частицами.

Из этого выражения видно, что  $L = 8\pi Da_k$ ,  $m = 1$ . Так как выражение (16) получено с учетом зависимости константы медленной коагуляции от константы быстрой коагуляции через фактор эффективности столкновений, то можно сказать, что в общем случае константа агрегации имеет вид (16), что может соответствовать как медленной, так и быстрой агрегации, в зависимости от значения фактора эффективности. Фактор эффективности равен отношению констант медленной и быстрой агрегации, значит, в нашем случае он может быть выражен как

$$\Omega = \frac{K_m}{K_6} = \frac{8\pi Da_k \frac{kT}{U_1(h_*)}}{8\pi Da_k} = \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (17)$$

где  $\Omega$  – фактор эффективности.

Из этого выражения видно, что фактор эффективности равен численно движущей силе процесса агрегации. Действительно, при агрегации только за счет Броуновского движения частиц средняя энергия каждой частицы равна  $U_2 = kT$ , а потенциал взаимодействия частиц между собой выражается по теории ДЛФО (физическая теория устойчивости коллоидных систем, разработанная Б.В. Дерягиным совместно с Л.Д. Ландау и независимо от них Э. Фервеем и Я. Овербеком и названная по начальным буквам имен ее авторов) как сумма энергии электростатического отталкивания и молекулярного притяжения:

$$U_1(h) = U_e + U_m, \quad (18)$$

где составляющие выражаются как [2]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2} + \ln \frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 2a_1a_2} \right), \quad (19)$$

$$U_e = \frac{8(kT)^2 \epsilon \epsilon_0 \cdot a \exp(-\kappa h)}{e^2 z^2} \left[ \frac{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) + 1} \right]^2, \quad (20)$$

где  $A$  – константа Гамакера;  $a_1$ ,  $a_2$  – радиусы взаимодействующих частиц;  $a = a_1 + a_2$  – сумма радиусов частиц;  $h$  – расстояние между центрами частиц;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\kappa$  – обратная дебаевская толщина ионной оболочки;  $e$  – заряд элект-

рона;  $z = z_+ + z_-$  – сумма зарядов ионов электролита;  $\phi_0$  – потенциал поверхности частицы.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}}, \quad (21)$$

где  $I = b \sum_i C_i^0 z_i^2$  – ионная сила раствора, выраженная по теории растворов электролитов Дебая – Хюккеля;  $C_i^0$  – концентрация электролита;  $z_i = z_{+i} + z_{-i}$  – сумма зарядов ионов электролита;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $b$  – кинетический параметр, определяемый из совпадения расчетных и экспериментальных данных.

Если фактор эффективности  $\Omega \geq 1$ , то агрегация быстрая и

$$K_1 = l_1 K_6, K_2 = l_2 K_6. \quad (22)$$

Если фактор эффективности  $\Omega < 1$ , то агрегация медленная и

$$K_1 = l_1 K_m, K_2 = l_2 K_m, \quad (23)$$

где  $l_1, l_2$  – кинетические параметры, характеризующие отношение скоростей агрегации по механизмам 1, 2, определяемые из совпадения расчетных и экспериментальных данных.

Параметры  $l_1, l_2, b$  были определены методом сканирования из совпадения расчетных и экспериментальных данных для экспериментов с мольным соотношением компонентов [1:4:25:0,5] и [1:4:200:0,5]. Значениями параметров, при которых от-

клонение среднего размера частиц от результатов экспериментов оказалось минимальным, оказались значения параметров  $b = 15, l_1 = 14 \cdot 10^{11}, l_2 = 56 \cdot 10^{11}$ .

Результаты расчета с использованием построенной математической модели, представлены соотношениями (1)–(23)

Расчет проводили при изменении мольного соотношения компонентов [алкоксид]/[спирт]/[вода]/[кислота] =  $1/x/y/z$ , где  $x = 4$ ,  $y$  меняется в диапазоне от 20 до 600,  $z$  – от 0 до 2. В зависимости от мольного соотношения компонентов [алкоксид]/[спирт]/[вода]/[кислота] меняются скорости гидролиза, поликонденсации, плотность функции распределения частиц по размерам, средний размер частиц. Так, на рис. 1 представлен график изменения относительных скоростей гидролиза и поликонденсации (по механизмам 1, 2) при мольном соотношении [1:4:25:0,5].

Несмотря на то, что скорости поликонденсации по механизму 1 ниже, чем скорость поликонденсации по механизму 2, через 10 с в частицах практически не остается алкильных групп OR.

На рис. 2 представлен график плотности функции распределения частиц по размерам при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0,5].

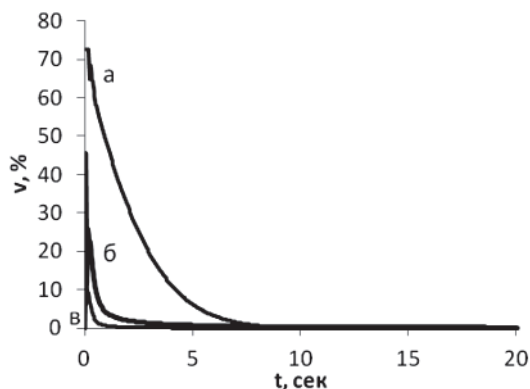


Рис. 1. Относительные скорости процессов гидролиза и поликонденсации: а – гидролиз; б – поликонденсация по механизму 2; в – поликонденсация по механизму 1

Видно, что с течением времени размер частиц увеличивается и уменьшается их количество из-за их агрегации.

В результате серии расчетов была найдена зависимость среднего размера частиц от концентрации азотной кислоты, представленная на рис. 3.

При увеличении концентрации азотной кислоты увеличивается  $k$  – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, вслед-

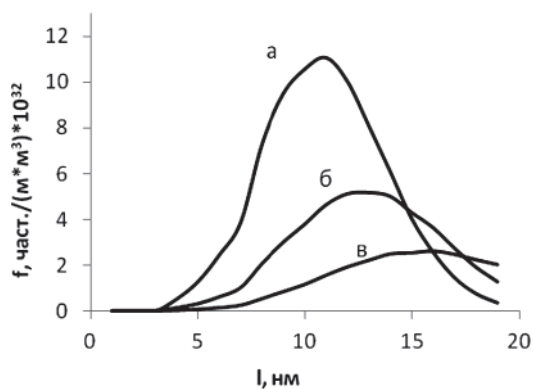


Рис. 2. Плотность функции распределения частиц диоксида титана по размерам: а –  $t = 5$  с; б –  $t = 10$  с; в –  $t = 20$  с

ствие чего уменьшается сила отталкивания между частицами, а вместе с ней увеличивается средний размер частиц. Когда же концентрация азотной кислоты близка к 0, важную роль играет  $\phi_0$  – потенциал поверхности частицы, который зависит от рН среды: с повышением рН  $\phi_0$  уменьшается, поэтому уменьшается сила отталкивания между частицами и увеличивается их средний размер.

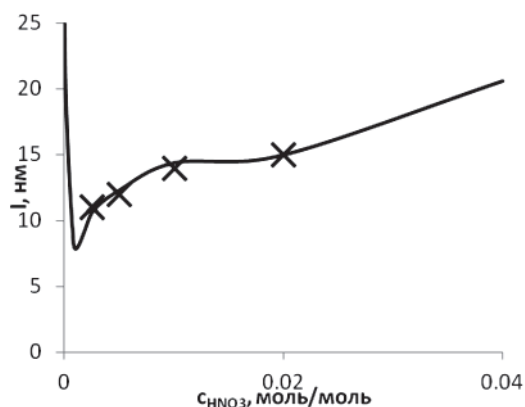


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц от концентрации азотной кислоты: — — расчетная кривая; X — экспериментальные значения

Результаты моделирования показали, что лучший результат по определению размера наночастиц диоксида титана (14–15 нм) соответствует мольным соотношениям компонентов [1:4:25:0,25] и [1:4:25:0,5]. При концентрации азотной кислоты ([кислота]:[вода]) от 0,01 до 0,02 в золь-гель процессе синтезируются наночастицы с размерами 14–15 нм. Увеличение количества воды (мольное соотношение [алкоксид]:[спирт]:[вода]:[азотная кислота] = [1:4:600:0,5]) приводит к значительному увеличению скорости гидролиза. Расчеты показали, что скорость гидролиза превышает скорости поликонденсации по механизму 1 в 80 раз, по механизму 2 — в 20 раз. В то время, как при соотношении компонентов [1:4:25:0,5] скорость гидролиза превосходит скорости поликонденсации по соответствующим механизмам в 4 и 2 раза. Увеличение скорости гидролиза при мольном соотношении компонентов [1:4:600:0,5] приводит к образованию мелких частиц (менее 8 нм), которые при сушке легко агрегируют, образуя агломераты с размером > 100 нм.

### Закключение

В результате экспериментальных исследований найдены оптимальные условия получения наночастиц диоксида титана: мольные соотношения компонентов [алкоксид]:[спирт]:[вода]:[азотная кислота] = [1:4:25:0,25] и [1:4:25:0,5], pH раствора ~1,75–1,98, температура термообработки ~25 °С, температура процесса сушки ~25 °С. Разработана математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, учитывающая физико-химическую сущность протекающих явлений: реакцию гидролиза, механизмы поликонденсации (характеризующие взаимодействие групп OH-OH и OR-OR в частицах).

Механизм поликонденсации основан на теории ДЛФО растворов, учитывает силы молекулярного притяжения и электростатического отталкивания. Математическая модель предсказывает распределение частиц диоксида титана по размерам в зависимости от мольных соотношений компонентов, условий проведения золь-гель процесса. Исходя из совпадения расчетных и экспериментальных данных, найдены недостающие кинетические параметры системы. Найден диапазон концентраций азотной кислоты (0,01–0,02 моль/моль), обеспечивающий устойчивый размер наночастиц диоксида титана (14–15 нм).

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0040.

### Список литературы

1. Бессарабов А.М. Исследование процесса гидролитической соконденсации тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана. — М.: ЖПХ, 1987. — №3.
2. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, 1972.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. — М.: Наука, 1983.
4. Шалумов Б.З. Физико-химические основы синтеза и технология метилсилосановых композиций на основе тетраэтоксисилана: дис. ... д-ра хим. наук. — М., 1985.
5. Штрамбранд Ю.М. Исследование и разработка процесса получения дисперсного диоксида титана особой чистоты: дис. ... канд. хим. наук. — М., 1982.
6. Finsy R. Particle sizing by quazi-elastic light scattering. — Adv. in Coll. and Int. Sci. — 1994. — V.52. — P. 79—143.

### References

1. Bessarabov A.M. Investigation of the process of hydrolytic co-condensation of tetraethoxysilane and tetrabutoxytitanium. — M.: Journal of Applied Chemistry, 1987. no. 3.
2. Sontag G., Shtrenge K. Coagulation and stability of disperse systems. L.: Khimiya, 1972.
3. Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Koltsova E.M. Systems analysis of chemical processes: the processes of mass crystallization from solution and gas phase. M: Nauka, 1983.
4. Shalumov B.Z. Physico-chemical principles of synthesis and technology metasiloxane compositions based on tetraethoxysilane. Thesis for the degree of Doctor of Science. M., 1985.
5. Shtrambrand J.M. Research and development of the process of obtaining a dispersed titanium dioxide of high purity. Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences. M., 1982.
6. Finsy, R. Particle sizing by quazi-elastic light scattering. — Adv. in Coll. and Int. Sci. 1994. V.52. pp. 79–143.

### Рецензенты:

Бессарабов А.М., д.т.н., профессор, заведующий учебно-научным центром ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», г. Москва;

Чулок А.И., д.т.н., профессор ГОУ ВПО МО «Академия социального управления», г. Москва.

Работа поступила в редакцию 20.07.2012.